

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP407070501A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07070501 A

TITLE: INK COMPOSITION AND CIRCUIT COATING FILM MADE BY USING
IT

PUBN-DATE: March 14, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
YANO, HITOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CHISSO CORP	N/A

APPL-NO: JP05242033

APPL-DATE: September 2, 1993

INT-CL (IPC): C09D011/10, C09D175/04 , C09D175/04 , H05K003/28

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an ink composition having high concentration with excellent storage stability and improved printability, flexibility, adherence, electrical insulating properties, curling resistance, etc., by using a blocked polyurethane, a blocked polyisocyanate, an epoxy resin and a curing catalyst as the principal constituents.

CONSTITUTION: The composition is obtained by using as the principal constituents a blocked polyurethane (A), a blocked polyisocyanate (B), an epoxy resin (C), and a curing catalyst (D). The constituent A is formed from a polyisocyanate, a polyol having an average molecular weight of 500 to 5,000 and a blocking agent. The constituent B is synthesized in such a manner that the equivalent ratio of the active hydrogen atoms of the blocking agent to the isocyanate groups of the polyisocyanate is (1.0:1) to (1.2:1). The amount of constituent B is 10-200 pts.wt. based on 100 pts.wt. constituent A. Constituent C is used in an amount sufficient to provide an equivalent ratio of the epoxy groups thereof to all the masked isocyanate groups of constituents A and B of (10 to 100):100. The amount of constituent D is 0.01-3.0 pts.wt. based on 100 pts.wt. total of constituent A, B and C.

COPYRIGHT: (C)1995,JP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70501

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/10	PTU			
175/04	PHP			
	PHV			
H 0 5 K 3/28		C		

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平5-242033

(22) 出願日 平成5年(1993)9月2日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 矢野 仁志

千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 インク組成物およびそれを用いた回路被膜

(57) 【要約】

【目的】 高濃度でかつ貯蔵安定性に優れ、印刷性、可撓性、耐熱性、密着性、電気絶縁性、耐薬品性およびフレキシブル回路基板等に使用した時の耐カール性に優れたインク組成物およびそれを用いた回路被膜を提供することである。

【構成】 特定のブロック化ポリウレタンとブロック化ポリイソシアネートとエポキシ樹脂および硬化触媒とを主成分とし、これらの各成分をそれぞれ特定の比率で配合することにより得られるインク組成物およびそれを用いた回路被膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ブロック化ポリウレタン(A)、ブロック化ポリイソシアネート(B)、エポキシ樹脂(C)および硬化触媒(D)を主たる成分とする組成物において、成分(A)は、ポリイソシアネートと平均分子量500～5,000のポリオールおよびブロック剤から構成されており、該ポリオールの有するヒドロキシル基当量(イ)100に対し、ポリイソシアネートの有するイソシアネート基当量(ロ)が110～400となり、かつ、ブロック剤の有する活性水素当量(ハ)が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量からポリオールのヒドロキシル基当量を差し引いた当量〔(ロ) - (イ)〕に対し、1.0～1.2倍の当量比となるように、各々調整されて、合成されたものであり、ブロック化ポリイソシアネート(B)は、ポリイソシアネートとブロック剤から構成されており、ブロック剤の有する活性水素当量(ニ)が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量(ホ)に対し、1.0～1.2倍の当量比となるように、各々調整されて、合成されたものであり、これら成分(A)、(B)、(C)、(D)の混合比率が、成分(A)100重量部に対し、成分(B)は、10～200重量部であり、成分(C)は、成分(A)および成分(B)中のブロック剤によってマスクされたイソシアネート基の当量の和〔(ロ) - (イ) + (ホ)〕が100に対し、成分(C)の有するエポキシ基当量が10～100の範囲となる量であり、成分(D)は、成分(A)と成分(B)と成分(C)の合計量100重量部に対し、0.01～3.0重量部であることを特徴とするインク組成物。

【請求項2】成分(A)、(B)、(C)、(D)の混合比率が、成分(A)100重量部に対し、成分(B)は、25～100重量部であり、成分(C)は、成分(A)および成分(B)中のブロック剤によってマスクされたイソシアネート基の当量の和〔(ロ) - (イ) + (ホ)〕が100に対し、成分(C)の有するエポキシ基当量が20～80の範囲となる量であり、成分(D)は、成分(A)と成分(B)と成分(C)の合計量100重量部に対し、0.05～2.0重量部であることを特徴とする請求項1記載のインク組成物。

【請求項3】ブロック化ポリウレタン(A)を構成するポリオールが、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリシロキサンポリオール、脂肪族炭化水素ポリオール、ポリアミドポリオールおよびこれらの共重合体の中から選ばれた1つあるいは2以上の混合物であることを特徴とする請求項1および2に記載のインク組成物。

【請求項4】ブロック化ポリウレタン(A)を構成するポリイソシアネートが、芳香族ポリイソシアネートであることを特徴とする請求項1および2に記載のインク組

成物。

【請求項5】ブロック化ポリウレタン(A)およびブロック化ポリイソシアネート(B)を構成するブロック剤が、ヒドロキシル基、モノ置換アミド基、活性メチレン基およびイミダゾール基を有する化合物であることを特徴とする請求項1および2に記載のインク組成物。

【請求項6】ブロック剤が、第2アルコールであることを特徴とする請求項5記載のインク組成物。

【請求項7】ブロック化ポリイソシアネート(B)を構成するポリイソシアネートが、脂肪族ポリイソシアネートであることを特徴とする請求項1および2に記載のインク組成物。

【請求項8】硬化触媒(D)が、有機金属化合物、イミダゾール類、3級アミンの中から選ばれた1つあるいは2以上の混合物であることを特徴とする請求項1および2に記載のインク組成物。

【請求項9】硬化触媒(D)が、ジ-n-ブチル錫ジカルボン酸エステルであることを特徴とする請求項8記載のインク組成物。

【請求項10】請求項1および2に記載のインク組成物を用いた回路被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インク組成物およびそれを用いた回路被膜に関し、特に、高濃度でかつ貯蔵安定性に優れ、印刷性、可撓性、耐熱性、密着性、電気絶縁性、耐薬品性およびフレキシブルプリント回路基板に応用した時の耐カール性に優れたインク組成物およびそれを用いた回路被膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、回路基板の絶縁保護被膜として、ポリイミドもしくはポリエステルのカバーフィルムが用いられている。このようなカバーフィルムは、該フィルムの片面に接着剤を塗布し、端子接続にあたる部分のみをパンチング等の方法で穴を開け、手作業により、該フィルムを被覆する回路基板の上に位置合わせしながら重ねた後、熱板プレス等により高温、高圧下で接着して、回路基板をポリマー膜により被覆・保護する方法に用いられている。

【0003】このような被覆材料は、可撓性に優れていることより、回路保護の面からは有利な材料である。しかし、反面、回路基板上の配線端子をリードする時、予めカバーフィルムを打ち抜き、小穴を開ける必要があるため、用いる回路が複雑になると、該カバーフィルムと基板上の配線との位置合わせが難しくなるという欠点を有している。また、熱板プレス等の設備費が高く、接着剤を使用しなくてはならないため、打ち抜き加工の時にスミアが発生し易く、コスト高となる。さらに、プレス時に接着剤のにじみ出しの発生する恐れがあるという欠点も有している。

【0004】また、このような方法を用いて回路基板を機能性の優れたカバーフィルムで被覆したとしても、回路基板とカバーフィルムとを接着剤を介して接着している限り、用いる接着剤の性能の影響を受ける。そして、結果として、被膜の耐熱性、電気絶縁性を低下させるのが現状であった。

【0005】このような欠点に対し、印刷法により回路基板上に絶縁保護被膜を形成させる方法（以下、カバーレーンク法と言う。）が開発されている。もともと、カバーレーンク法は、厚くて堅い回路基板に使用されているソルダーレジスト法を応用したものであるが、この方法を用いて得られる被膜は、可撓性、耐熱性、電気絶縁性、回路基板に対する密着性に乏しく、フレキシブルプリント回路基板（以下、FPC基板と言う。）のような薄い回路基板に使用すると、回路基板と被膜との熱膨張率の差や被膜の硬化収縮によりFPC基板が反り曲がってしまう（以下、カールと言う。）という現象が発生する。また、カバーレーンク法に用いる組成物（以下、カバーレーンクと言う。）は、反応性が速いため二液型とされているものも多く、取扱が煩雑であり、二液を混合してからのものであり、可撓性が短く、貯蔵安定性に劣るという問題があった。

【0006】カバーレーンクを用いる例として、特開昭55-145717号公報には、エポキシアクリレート樹脂とメラミン樹脂から成る組成物が開示されている。しかし、これらより得られる被膜は、可撓性に乏しいという欠点があった。また、特公昭50-4395号公報や特公昭53-10636号公報には、スルホメチレンアクリレート、リン酸エチレンアクリレート等のアクリル系樹脂組成物が開示されているが、これにより得られる被膜は耐熱性が著しく劣るものであった。

【0007】特開昭63-221172号公報には、ポリアミノビスマレイミド、エポキシ樹脂を主成分とする組成物が、特開平1-121364号公報には、ポリイミドを主成分とする組成物が、特開平1-256515号公報には、ポリパラバン酸、エポキシ樹脂を主成分とする組成物が、それぞれ開示されているが、これらは何れも硬化時の収縮率が大きいので、回路基板に対して、硬化被膜の収縮率が著しく大きくなるため、このような組成物を用いて、FPC基板にカバーレーンク被膜を形成させたり、得られた成形物に高熱を与えたりした時に、著しいカールが生じる。

【0008】特開平2-283762号公報には、ポリイミドと低弾性樹脂を主成分とするポリイミド系樹脂組成物の開示があり、カールの生じ難いカバーレーンク被膜の形成に成功している。しかし、該組成物は、分子量の非常に大きいものなので、カバーレーンク法に使用するには、多量の溶剤で希釈する必要がある。その結果、該組成物の不揮発分濃度（樹脂濃度）は低くなり、実用的な厚みのカバーレーンク被膜を得るためには、

多数回の上塗り印刷が必須となり、生産効率・作業効率が悪化する。また、該組成物を硬化させるには、極めて高い温度が必要となり、回路基板の導体箔が酸化したり、あるいは特殊な硬化炉を必要とする等の技術的・コスト的な問題を有している。

【0009】一般的なコーティング材料として、ブロック化ポリイソシアネートとエポキシ樹脂を併用した樹脂組成物に関する特許もある（特開平2-229872号公報）。しかし、この組成物を用いた被膜は、可撓性に乏しく、FPC基板にカバーレーンク被膜を形成させるとカールが生じるという欠点を有している。また、特開平4-335074号公報には、ブロック化ポリウレタンとポリオールとから成る可撓性と耐熱性に優れた組成物が開示されている。しかし、この組成物は、硬化性、相溶性に劣り、該組成物を用いた被膜は、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、表面平滑性等の回路基板用の被膜として必要な各物性面で満足のゆくものではなかった。

【0010】

【発明を解決するための課題】本発明の目的は、上述の問題点を解決することであり、高濃度でかつ貯蔵安定性に優れ、印刷性、可撓性、耐熱性、密着性、電気絶縁性、耐薬品性およびFPC基板等に使用した時の耐カール性を向上させたインク組成物およびそれを用いた回路被膜を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の問題点を改善するため鋭意検討した結果、これらの性質は、特定のブロック化ポリウレタンとブロック化ポリイソシアネートとエポキシ樹脂および硬化触媒とを、それぞれ特定の比率で配合することにより、著しく改善されることを見出した。また、この組成物を、FPC基板のような回路基板の被覆材料として使用することにより、従来になく極めて優れた特性を有する回路基板保護被膜が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0012】本発明は、下記の構成を有する。

(1) ブロック化ポリウレタン(A)、ブロック化ポリイソシアネート(B)、エポキシ樹脂(C)および硬化触媒(D)を主たる成分とする組成物において、成分(A)は、ポリイソシアネートと平均分子量500～5,000のポリオールおよびブロック剤から構成されており、該ポリオールの有するヒドロキシル基当量(イ)100に対し、ポリイソシアネートの有するイソシアネート基当量(ロ)が110～400となり、かつ、ブロック剤の有する活性水素当量(ハ)が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量からポリオールのヒドロキシル基当量を差し引いた当量[(ロ)-(イ)]に対し、1.0～1.2倍の当量比となるように、各々調整されて、合成されたものであり、ブロック化ポリイソシアネート(B)は、ポリイソシアネートとブロック剤から構成されており、ブロック剤の有する活

5

性水素当量(ニ)が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量(ホ)に対し、1.0~1.2倍の当量比となるように、各々調整されて、合成されたものであり、これら成分(A)、(B)、(C)、(D)の混合比率が、成分(A)100重量部に対し、成分(B)は、10~200重量部であり、成分(C)は、成分(A)および成分(B)中のブロック剤によってマスクされたイソシアネート基当量の和 $[(ロ)-(イ)+(ホ)]$ が100に対し、成分(C)の有するエポキシ基当量が10~100の範囲となる量であり、成分(D)は、成分

(A)と成分(B)と成分(C)の合計量100重量部に対し、0.01~3.0重量部であるインク組成物。
(2)成分(A)、(B)、(C)、(D)の混合比率が、成分(A)100重量部に対し、成分(B)は、25~100重量部であり、成分(C)は、成分(A)および成分(B)中のブロック剤によってマスクされたイソシアネート基当量の和 $[(ロ)-(イ)+(ホ)]$ が100に対し、成分(C)の有するエポキシ基当量が20~80の範囲となる量であり、成分(D)は、成分

(A)と成分(B)と成分(C)の合計量100重量部に対し、0.05~2.0重量部である前記第(1)項記載のインク組成物。
(3)ブロック化ポリウレタン(A)を構成するポリオールが、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリシロキサンポリオール、脂肪族炭化水素ポリオール、ポリアミドポリオールおよびこれらの共重合体の中から選ばれた1つあるいは2以上の混合物である前記第(1)項および第

(2)項記載のインク組成物。
(4)ブロック化ポリウレタン(A)を構成するポリイソシアネートが、芳香族ポリイソシアネートである前記第(1)項および第(2)項記載のインク組成物。

(5)ブロック化ポリウレタン(A)およびブロック化ポリイソシアネート(B)を構成するブロック剤が、ヒドロキシル基、モノ置換アミド基、活性メチレン基およびイミダゾール基を有する化合物である前記第(1)項および第(2)項記載のインク組成物。

(6)ブロック剤が、第2アルコールである前記第(5)項記載のインク組成物。

(7)ブロック化ポリイソシアネート(B)を構成するポリイソシアネートが、脂肪族ポリイソシアネートである前記第(1)項および第(2)項記載のインク組成物。

(8)硬化触媒(D)が、有機金属化合物、イミダゾール類、3級アミンの中から選ばれた1つあるいは2以上の混合物である前記第(1)項および第(2)項記載のインク組成物。

(9)硬化触媒(D)が、ジ-n-ブチル錫ジカルボン酸エステルである前記第(8)項記載のインク組成物。

(10)前記第(1)項および第(2)項記載のインク

6

組成物を用いた回路被膜。

【0013】本発明のインク組成物の必須成分であるブロック化ポリウレタン(A)は、ポリオールに過剰のポリイソシアネートを反応させた化合物のイソシアネート末端を、ブロック剤でマスクしたものである。そして、ブロック化ポリウレタン(A)を構成するポリオールとは、分子中に2個以上の水酸基を有し、平均分子量500~5,000の化合物である。平均分子量が500未満の場合には、皮膜の可撓性や皮膜を形成したFPC基板のフラット性(以下、耐カール性と言う。)を損なう恐れがある。また、平均分子量が5,000を越え、皮膜の硬化性や耐熱性、耐薬品性等を損なう恐れがある。

【0014】該ポリオール化合物には、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリシロキサンポリオール、脂肪族炭化水素ポリオール、ポリアミドポリオールおよびこれらの構成成分の共重合体等を挙げることができる。これらは単独で用いても良く、2種類以上を組み合わせた混合物として用いても良い。

【0015】ポリエステルポリオールの具体例としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸の1種または2種以上の混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、ジグリセロール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールA等のポリオールの1種または2種以上の混合物との縮合重合反応により得られるポリエステルポリオールおよび、 β -メチル- δ -バレロラクトンや ϵ -カプロラクトンをポリオールで開環重合させて得られるようなポリラクトンポリオール等が挙げられる。

【0016】ポリカーボネートポリオールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、ジグリセロール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールA等のポリオールの1種または2種以上の混合物を原料に、常法により得られるものが挙げられる。

【0017】ポリエーテルポリオールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0018】ポリシロキサンポリオールの具体例としては、分子鎖末端が水酸基であるジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

【0019】脂肪族炭化水素ポリオールの具体例としては、分子鎖末端および/または分子鎖内に水酸基を有す

50

るポリブタジエンポリオールやその水素添加物等が挙げられる。

【0020】ポリアミドポリオールの具体例としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸の1種または2種以上の混合物と、エチレンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン等をはじめとする炭素数2~12の範囲の直鎖状または分鎖状の脂肪族ポリアミン類、イソフォロンジアミン等の脂環式ポリアミン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ポリアミン類の1種または2種以上の混合物および、アミノアルコール、アミノフェノール類との縮合重合反応により得られるポリアミド等が挙げられる。

【0021】これら例示したポリオールの中でも、本発明に係るポリオールとして最適なもの、ポリエステルポリオールであり、市販品として容易に入手できる。例として、ダイセル製のPlacel (商品名)、UCC製のNIAAX PCP (商品名)、住友バイエルウレタン製のデスモフェン (商品名) 等を挙げることができる。

【0022】ブロック化ポリウレタン(A)を構成するポリイソシアネートとは、芳香族、脂環族、脂肪族等のポリイソシアネートに代表される化合物であり、これらは単独で用いても良く、2種類以上を組み合わせた混合物として用いても良い。

【0023】芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート等およびこれらの誘導体(イソシアヌレートやビウレット構造を持つ多量体、トリメチロールプロパン付加物等)が挙げられる。

【0024】脂環族ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサノール、4, 4'-ジシクロヘキサノールジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサノールジイソシアネート等およびこれらの誘導体(イソシアヌレートやビウレット構造を持つ多量体、トリメチロールプロパン付加物等)が挙げられる。

【0025】脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、リレンジイソシアネート等およびこれらの誘導体(イソシアヌレートやビウレット構造を持つ多量体、トリメチロールプロパン付加物等)が挙げられる。

【0026】これら例示したポリイソシアネートの中で

も、本発明に係るポリイソシアネートとしては、反応性の良さから芳香族ポリイソシアネートが好適であり、具体的には、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

【0027】ブロック化ポリウレタン(A)およびブロック化ポリイソシアネート(B)を構成するブロック剤とは、ヒドロキシル基やモノ置換アミド基、活性メチレン基、イミダゾール基等の様なイソシアネート基と反応性を有する化合物である。これらは単独で用いても良く、あるいは2種類以上組み合わせ合わせた混合物として用いても良い。ブロック剤の分子量が200以下のものを用いると、溶剤に希釈されているブロック化ポリウレタン(A)およびブロック化ポリイソシアネート(B)の濃度、すなわち不揮発分濃度を高くして使用できる。好ましくは分子量150以下、より好ましくは分子量100以下が良い。

【0028】ヒドロキシル基を持つ化合物としては、アルコール類、フェノール類、オキシム類等が挙げられる。アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、1-メトキシ-2-エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、tert-アミルアルコール、ベンジルアルコール等が挙げられる。フェノール類としてはフェノール、o-/m-/p-クレゾール、o-/m-/p-メトキシフェノール等が挙げられる。オキシム類としては、アセトオキシム、アセトアルドキシム、エチルメチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等が挙げられる。

【0029】モノ置換アミド基を持つ化合物としては、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、2-ピロリドン、ε-カプロラクタム等が挙げられる。

【0030】活性メチレン基を持つ化合物としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル等が挙げられる。

【0031】イミダゾール基を持つ化合物としては、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。

【0032】これら例示したブロック剤の中でも、本発明に係るブロック剤としては、反応性、安定性、硬化性の優れている点より、第2アルコールが好ましく、具体的には1-メトキシ-2-プロパノールが最適である。

【0033】本発明の必須成分であるブロック化ポリウレタン(A)の製造方法としては、溶液重合、乳化重合等公知の方法を採用することができる。該ブロック化ポリウレタン(A)の製造において、用いるポリオール、ポリイソシアネートおよびブロック剤は、ポリオールの有するヒドロキシル基当量(I)100に対し、ポリイソシアネートの有するイソシアネート基当量(II)が110~400、好ましくは130~300、より好ましくは150~200となるように、また、ブロック剤の

有する活性水素当量 (ハ) が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量からポリオールの水ドロキシル基当量を差し引いた当量 $[(ロ) - (イ)]$ に対し、1.0 ~ 1.2 倍の当量比となるよう、各々の化合物の混合比率を調整しながら配合しなければならない。

【0034】ポリオール中の水ドロキシル基当量 (イ) 100 に対し、ポリイソシアネートの有するイソシアネート基当量 (ロ) が 400 を越えると、得られるブロック化ポリウレタン (A) に取り込まれないイソシアネート基が増加し、該イソシアネート基が反応することによって被膜の可視性、耐カール性等を損なう。また、110 当量未満であると、得られるブロック化ポリウレタン (A) が高分子量化するため粘度が上昇するので、インク組成物として、塗膜処理が可能となる適正な粘度とするために、多量の溶剤の添加が必要となる。そして、適正粘度に調整できたとしても、ブロック化ポリウレタン (A) の濃度が小さくなり、所期の効果が得られなくなる。

【0035】ブロック剤の有する活性水素当量 (ハ) が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量からポリオールの水ドロキシル基当量を差し引いた当量 $[(ロ) - (イ)]$ に対し、1.2 倍を越える当量比では、余剰のブロック剤がインク組成物中に析出、分離を起こしたり、ブロック剤の蒸発により、印刷中に増粘を起こす恐れがある。また、1.0 倍より小さい当量比では、ブロック剤によりマスクされないイソシアネート基が残存することとなり、保存安定性が著しく劣化し、インク組成物粘度の増加、ゲル化が避けられなくなる。

【0036】本発明のインク組成物の必須成分であるブロック化ポリイソシアネート (B) は、ポリイソシアネート末端を、ブロック剤でマスクしたものである。そして、ブロック化ポリイソシアネート (B) に用いられるポリイソシアネートとしては、芳香族、脂環族、脂肪族等のポリイソシアネート等が挙げられる。これらは単独あるいは2種類以上組み合わせ合わせた混合物であっても良い。

【0037】芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート等およびこれらの誘導体 (イソシアヌレートやビウレット構造を持つ多量体、トリメチロールプロパン付加物等) が挙げられる。

【0038】脂環族ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート等およびこれらの誘導体 (イソ

シアヌレートやビウレット構造を持つ多量体、トリメチロールプロパン付加物等) が挙げられる。

【0039】脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等およびこれらの誘導体 (イソシアヌレートやビウレット構造を持つ多量体、トリメチロールプロパン付加物等) が挙げられる。

【0040】これら例示したポリイソシアネートの中でも、本発明に係るブロック化ポリイソシアネート (B) としては、脂肪族イソシアネートが好ましく、具体名を挙げると、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートおよびその誘導体が好ましい。

【0041】本発明の必須成分であるブロック化ポリイソシアネート (B) の製造方法としては、溶液重合、乳化重合等公知の方法を採用することができる。該ブロック化ポリイソシアネート (B) の製造において、用いるポリイソシアネートおよびブロック剤の混合比率は、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量 (ホ) に対し、ブロック剤の有する活性水素当量 (ニ) を 1.0 ~ 1.2 倍の g 当量比となるように、各々調整されて、合成されたものである。ブロック剤の有する活性水素当量 (ニ) が、1.2 倍を越える当量比では、余剰のブロック剤がインク組成物中に析出、分離を起こしたり、ブロック剤の蒸発により、印刷中に増粘を起こす恐れがある。また、1.0 倍より小さい当量比では、ブロック剤によりマスクされないイソシアネート基がブロック化ポリイソシアネート (B) 中に残存することになり、保存安定性が著しく劣化し、インクの増粘、ゲル化が避けられなくなる。

【0042】本発明のインク組成物に用いられるエポキシ樹脂 (C) とは、分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物である。エポキシ樹脂 (C) としては、グリシジルエーテル (ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂等)、グリシジルエステル、グリシジリアミン類等、エポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。また、難燃性付与を目的とし、塩素、臭素等のハロゲンや燐等の原子を熱や水によって分解されにくい結合状態でその構造中に導入したものでも良い。これらの化合物は、単独でも良く、2種類以上組み合わせ合わせた混合物としても良い。

【0043】エポキシ樹脂 (C) の具体例としては、ダウ・ケミカル製の DEN-438 (商品名)、DER669 (商品名)、DER542 (商品名)、日本化薬製の EOCN-1025 (商品名)、BREN-105 (商品名)、東都化成製の YDPN-638 (商品名)、油化シェルエポキシ製の エピコート 180H (商品名)、エピコート 828 (商品名)、エピコート 10

01 (商品名)、エピコートYX-4000 (商品名)、東都化成製のYD-128 (商品名)、YDF-165 (商品名)、YDB-400 (商品名)、三菱瓦斯化学製のTETRAD-X (商品名)、住友化学製のELM-100 (商品名)、ELM-434 (商品名)、出光石油化学製のR-15EPI (商品名)、ダイセル製のブラクセルG102 (商品名)、東レテオコール製のFLEP-60等が挙げられる。

【0044】本発明のインク組成物に用いられる硬化触媒(D)としては、有機金属化合物、イミダゾール類や3級アミン等を挙げることができる。これらは単独で用いても良く、2種類以上組み合わせた混合物として用いても良い。

【0045】有機金属化合物としては、有機酸金属塩、1,3-ジケトン金属錯塩、金属アルコキシド等が挙げられる。具体名を例示すると、有機酸金属塩としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、2-エチルヘキサン酸亜鉛等が、1,3-ジケトン金属錯塩としては、ニッケルアセチルアセトネート、亜鉛アセチルアセトネート等が、金属アルコキシドとしては、チタンテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムブトキシド等が挙げられる。

【0046】イミダゾール類としては、具体名を例示すると、イミダゾール、2-エチル-4-メチル-イミダゾール、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

【0047】3級アミン類としては、具体名を例示すると、トリブチルアミン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセ-7-エン等が挙げられる。

【0048】これら例示した硬化触媒(D)の中でも、本発明のインク組成物に用いられるものとして好ましいものは、ジ-n-ブチル錫ジカルボン酸エステルであり、特に好ましいものとしては、ジ-n-ブチル錫マレエートである。

【0049】本発明のインク組成物は、ブロック化ポリウレタン(A)、ブロック化ポリイソシアネート

(B)、エポキシ樹脂(C)および硬化触媒(D)を主たる成分とする組成物である。そして、これらの混合比率が、ブロック化ポリウレタン(A)100重量部に対し、ブロック化ポリイソシアネート(B)は、10~200重量部、好ましくは25~100重量部であり、エポキシ樹脂(C)は、ブロック化ポリウレタン(A)およびブロック化ポリイソシアネート(B)中のブロック剤によってマスクされたイソシアネート基当量の和

〔(ロ)-(イ)+(ホ)〕が100に対し、エポキシ樹脂(C)の有するエポキシ基当量が10~100、好ましくは20~80当量の範囲になる量であり、硬化触媒(D)は、ブロック化ポリウレタン(A)とブロック化ポリイソシアネート(B)とエポキシ樹脂(C)の合

計量100重量部に対し、0.01~3.0重量部、好ましくは0.05~2.0重量部配合されたものである。

【0050】ブロック化ポリウレタン(A)100重量部に対して、ブロック化ポリイソシアネート(B)の添加量が200重量部を越えると、可撓性が不十分となったり、カバーレー皮膜を形成したFPC基板にカールを生じさせる恐れがある。一方、10重量部未満であると、硬化性、耐熱性、耐薬品性等に支障をきたす恐れがある。ブロック化ポリウレタン(A)およびブロック化ポリイソシアネート(B)中のブロック剤によってマスクされたイソシアネート基当量の和〔(ロ)-(イ)+(ホ)〕が100に対し、エポキシ樹脂(C)の有するエポキシ基当量が100を越えると、インク組成物中にエポキシ基が残存するため、耐熱性、耐溶剤性等に支障をきたしたり、カバーレー皮膜を形成したFPC基板にカールを生じさせる恐れがある。一方、10未満であると、耐熱性、耐薬品性等に支障をきたす恐れがある。ブロック化ポリウレタン(A)とブロック化ポリイソシアネート(B)とエポキシ樹脂(C)の合計量100重量部に対して、硬化触媒(D)の添加量が3.0重量部を越えると、硬化が速くなりすぎ、硬化中に発泡したり、カバーレー皮膜を形成したFPC基板にカールを生じさせたり、また、電気絶縁性に悪影響を及ぼす恐れがある。一方、0.01重量部未満であると、硬化性に支障をきたす恐れがある。

【0051】本発明のインク組成物には、流動性の調整のため、流動調整剤を添加することができる。流動調整剤としては、例えば、無機および有機フィラー、ワックス、界面活性剤等が挙げられる。無機フィラーの具体例としては、タルク、硫酸バリウム、シリカ、ベントナイト等が挙げられる。有機フィラーの具体例としては、シリコン樹脂、シリコンゴム、弗素樹脂等が挙げられる。ワックスの具体例としては、ポリアミドワックス、酸化ポリエチレンワックス等が挙げられる。界面活性剤の具体例としては、シリコンオイル、高級脂肪酸エステル、アミド等が挙げられる。これらの添加量は、インク組成物として必要な流動性を与えられるように適宜調節するのがよい。

【0052】本発明のインク組成物には、印刷、塗工時および硬化時に生じる泡を消すために消泡剤を添加することができる。本発明に用いられる消泡剤としては、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。アクリル系消泡剤の具体例としては、共栄社油脂製のフローレン(AC300、AC326F等)(何れも商品名)等が挙げられる。シリコン系消泡剤の具体例としては、信越シリコン製のKS-603(商品名)、ダウコーニング製のDB-100、OC-2、FS-1265(何れも商品名)等が挙げられる。これらの添加量は、インク組成物として必要な消泡性を与えられるように適

宜調節するのがよい。

【0053】本発明のインク組成物には、印刷、塗工時に生じる皮膜表面の凹凸を失くすためにレベリング剤を添加することができる。本発明に用いられるレベリング剤としてはアクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。アクリル系レベリング剤の具体例としては、共栄社油脂製のポリフロー（No. 3, No. 90）（何れも商品名）、モンサント製のモダフロー（商品名）等が挙げられる。シリコン系レベリング剤の具体例としては、日本ユニカー製FZ-2110、L-7001（何れも商品名）、信越シリコン製KS607A（商品名）、ダウコーニング製ペイントッド（57, Q, S等）（何れも商品名）等が挙げられる。これらの添加量は、インク組成物として必要なレベリング性を与えられるように適宜調節するのがよい。

【0054】本発明のインク組成物には、粘度調節のために有機溶媒を添加することができる。具体例として、エチルメチルケトン、イソホロン等のケトン系溶媒；アセト酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒；セロソルブ系、カルビトール系およびそれらのエステル、エーテル誘導体の溶媒；N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；ニトロ化合物系溶媒；テトラリン、ベンチルベンゼン等の芳香族系溶媒；デカリン、ジペンテン等の脂環族系溶媒等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種類以上組合せた混合物として用いても良い。

【0055】有機溶媒の使用量は、インク組成物の粘度が500~500,000センチポイズになるよう調節するのが好ましい。有機溶媒の使用量は、ブロック化ポリウレタン(A)、ブロック化ポリイソシアネート(B)、エポキシ樹脂(C)、硬化触媒(D)、流動調整剤、消泡剤、レベリング剤等の有機溶媒以外の成分の総混合量1に対して、0~1.5重量倍、好ましくは0~1重量倍である。1.5重量倍を越えると固形分濃度が低くなり、印刷用インクとして用いた場合一回の印刷で十分な膜厚が得られず、多数回の印刷が必要になる恐れがある。

【0056】本発明のインク組成物は、前記の各構成成分を三本ロール、サンドミル等のインクミルを用いて、常法によりインク化したものであり、保存安定性の良好な液型インク組成物である。本発明のインク組成物の使用法は、まず、インク組成物をスクリーン印刷またはマスク印刷により回路基板に塗布し、次いで、塗布膜を熱風乾燥炉で100~140℃で5分~60分間乾燥させ、さらに、160~200℃で5~60分間加熱硬化させるものである。

【0057】

【実施例】本発明に用いられるブロック化ポリウレタン(A)とブロック化ポリイソシアネート(B)の製造例および本発明の実施例と比較例とを挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの製造例および実施例に限定されるものではない。なお、製造例、実施例、比較例において「部」とあるのは特に断わらない限り、重量部であることを示す。

【0058】

製造例1：ブロック化ポリウレタン(A-1)の製造
 攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加熱し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート(125g当量)10部と平均分子量1250のポリカプロラクトンジオール(625g当量)25部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール(90g当量)3.7部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800(出光石油化学製、商品名)を11.3部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物(A-1)の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物(A-1)は、1250g当量であった。

【0059】

製造例2：ブロック化ポリウレタン(A-2)の製造
 攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加熱し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部と平均分子量6000のポリカプロラクトンジオール(3000g当量)121部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール3.7部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800(出光石油化学製、商品名)を127.3部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物(A-2)の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物(A-2)は6501g当量であった。

【0060】

製造例3：ブロック化ポリウレタン(A-3)の製造
 攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加熱し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部とテトラエチレングリコール(97g当量)3.9部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール3.7部を反応温度50℃に保ちつ

15

つ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を2.3部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（A-3）の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物（A-3）は、496g当量であった。

【0061】

製造例4：ブロック化ポリウレタン（A-4）の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加温し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート25部と平均分子量1250のポリカプロラク トンジオール25部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール14.5部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を6.9部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（A-4）の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物（A-4）は、447g当量であった。

【0062】

製造例5：ブロック化ポリウレタン（A-5）の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加温し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部と平均分子量1250のポリカプロラク トンジオール49.4部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール0.15部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を197.9部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（A-5）の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物（A-5）は、226g当量であった。

【0063】

製造例6：ブロック化ポリウレタン（A-6）の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加温し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部と平均分子量1250のポリカプロラク トンジオール25部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール5.5部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800

16

（出光石油化学製、商品名）を9.5部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（A-6）の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物（A-6）は、1250g当量であった。

【0064】

製造例7：ブロック化ポリウレタン（A-7）の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加温し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部と平均分子量1250のポリカプロラク トンジオール25部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール3.4部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を11.6部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（A-7）の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物（A-7）は、1250g当量であった。

【0065】製造例8：ブロック化ポリイソシアネート（B-1）の製造

攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器内部を窒素置換した後、スミジュールN3500（ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型三量体、194g当量、住友バイエルウレタン製、商品名）を10部仕込み、内容物を攪拌しながら1-メトキシ-2-プロパノール4.7部を反応温度を50℃以下に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を2部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（B-1）の樹脂濃度を表1に示した。反応生成物（B-1）は、323g当量であった。

【0066】製造例9：ブロック化ポリイソシアネート（B-2）の製造

攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器内部を窒素置換した後、スミジュールN3500（商品名）を10部仕込み、内容物を攪拌しながら1-メトキシ-2-プロパノール7.0部を反応温度を50℃以下に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（B-2）の樹脂濃度を表1に示した。反応生成物（B-2）は、329g当量であった。

【0067】製造例10：ブロック化ポリイソシアネート（B-3）の製造

攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備え

17

た反応容器を用い、反応容器内部を窒素置換した後、スミジュールN3500（商品名）を10部仕込み、内容物を攪拌しながら1-メトキシ-2-プロパノール4、4部を反応温度を50℃以下に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を2、3部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容物および得られた反応生成物（B-3）の樹脂濃度を表1に示した。反応生成物（B-3）は、323g当量であった。

【0068】実施例1~10、比較例1~13

製造例1~10で得られたブロック化ポリウレタン（A-1~7）、ブロック化ポリイソシアネート（B-1~3）およびエポキシ樹脂（C）（日本化薬製；商品名：BREN-105、270g当量）、硬化触媒（D）、流動調整剤（東芝シリコン製；商品名：トスパール）、消泡剤（ダウ・コーニング製；商品名：DB-100）、レベリング剤（ダウ・コーニング製；商品名：ペイントッド57）を表1に示す配合比で混合し、3本ロールミルで3回混練してペースト状の各種インク組成物を得た。この際、ブロック化ポリウレタン（A-1~7）およびブロック化ポリイソシアネート（B-1~3）は、溶剤によって希釈されているものであるため、表1には、溶液中に含まれている不揮発分換算量を示した。得られたインク組成物の特性評価として、不揮発分濃度と貯蔵安定性を調べた。この内、貯蔵安定性とは、インク組成物を室温で6ヶ月保存したとき、重合による増粘やゲル化または添加剤の分離等の変化がない場合を良好し、変化が起こった場合を不良としたものである。これらの評価結果を表2~4に示す。次に、各種インク組成物をスクリーン印刷法で、200メッシュのスクリーンを用いて、フレキシブル銅張板（ポリイミドベース厚み60μm）上に印刷を行った。その後、140℃で5分間、次いで180℃で10分間熱処理を行った。その時のインクの印刷性（ダレ性、パターン精度、表面平滑性および作業性）、硬化性、インクを硬化して得られた被膜付きフレキシブル銅張板の特性（可撓性、耐熱性、密着性、電気絶縁性、耐薬品性、被膜付きフレキシブル銅張板の耐カール性、被膜厚）を測定し、その結果を表5に示した。

【0069】印刷性とは、ダレ性、パターン精度、表面平滑性および作業性に関する評価の良否を表わしたものであり、これら全ての項目において問題の起こらなかったものを良好とし、1項目でも問題の発生したものを不良とした。硬化性とは、被膜の硬化状態を評価したものであり、被膜の硬化状態において問題の無いものを○とし、表面にタックの残るものを△、全く硬化しなかったものを×とした。可撓性とは、導体パターンの形成された被膜付きフレキシブル銅張板に対して、その耐折性が

18

どの程度向上するかを評価したものであり、MIT式屈曲試験機を用い、屈曲速さ180回/分、張力4.9N、曲率半径0.38mm、折り曲げ角度135°（往復で270°）の条件で、回路の導通が破断した時の回数を測定し、被膜付きフレキシブル銅張板の破断回数を被膜なしフレキシブル銅張板の破断回数で割ったものである。数値の大きいもの程、被膜によって可撓性が増したことを意味する。被膜なしフレキシブル銅張板（ポリイミドベース厚み60μm）の導体パターンは、エッチングにより導体幅1.5mm、間隙1.0mmで1往復の導体を形成したのを用い、被膜付きフレキシブル銅張板の導体パターンは、被膜なしフレキシブル銅張板の導体パターンの上にカバーコート被膜を形成したのを用いた。

【0070】耐熱性とは、280℃の半田浴中に60秒間フロートさせた時の被膜のハガレ、フクレ、変色を目視により判定したものであり、試験前後の状態を比べ、その変化が認められないものを良好とし、何らかの変化が認められたものを不良とした。密着性とは、JISK5400に基づき、（財）日本塗装技術協会の判定基準により、各種インク組成物を用いた被膜と基材との接着の強さを評価したものである。測定方法は、1cm四方の区画内を縦横1mm間隔の線で区切り、1mm四方の区画が100個できるようにカッターナイフで皮膜のみを切断し、基材が切れないように切込みを入れ、次に、切込みを入れた被膜にセロハンテープを張り、90度の角度に引っ張り上げ、その時に1mm四方の区画が何個剥がれるかを測定したものである。1個の剥離もなく、またそれぞれの区画に欠損のないものを、10点満点で評価とした。電気絶縁性とは、JISC6481に基づき電気抵抗を測定したものである。測定方法は、抵抗線間1.0mm、総延長80mmの平行パターンをエッチングにより形成したのについて、60℃、90%の条件で96時間処理した後、DC100V印加後1分経過時の線間絶縁抵抗を測定したものであり、該測定値が $1 \times 10^{11} (\Omega)$ 以上のものを良好とし、それ以下のものは不良とした。

【0071】耐薬品性とは、薬品に対するインク組成物の被膜の耐久性を評価したものである。測定方法は、被膜付きフレキシブル銅張板を塩化メチレン、メチルエチルケトン、10% HCl水溶液、10% NaOH水溶液の各溶液中に5分間、室温で浸漬した後、全ての薬品について、該被膜の剥がれや発泡、溶解等を目視で観察し、被膜の異常を判定した。異常の見られなかったものを良好とし、これらの溶液の1種類に対してでも何等かの異常の見られるものを不良とした。被膜付きフレキシブル銅張板の耐カール性とは、該銅張板に反りが起こらず、処理以前の銅張板の平板状態を維持しているかを評価したものである。測定方法は、1辺が20cmの正方形のフレキシブル銅張板の全面にインク組成物を印刷

し、硬化させ、得られた被膜付きフレキシブル銅張板のカールの直径を測定したものと、該被膜付きフレキシブル銅張板を280℃の半田浴中に60秒間フロートさせた後のカールの直径を測定したものの2種類である。これらのカール直径が10cm以上のものを「良好」とし、10cm未満を「不良」とした。また、表5において「常態」とは硬化後の被膜付きフレキシブル銅張板であり、「半田処理後」とは、半田浴中にフロートさせた後のフレキシブル銅張板を表したものである。

【0072】表2～5より、実施例にかかるインク組成物は、前記したいずれの物性に対しても優れた値を示すことが判る。これに対し、比較例1～13は、以下に記載する問題点を有している。比較例1は、ブロック化ポリウレタン(A)100重量部に対して、ブロック化ポリイソシアネート(B)を200重量部を越える割合で添加したものであり、比較例7は、ブロック化ポリウレタン(A)に用いるポリオールが、平均分子量500未満のものであり、比較例8は、ブロック化ポリウレタン(A)の製造において、ポリオールの有するヒドロキシル基100当量に対し、ポリイソシアネートの有するイソシアネート基が400当量を越えるものである。これらの比較例は、何れもが架橋密度の高いインク組成物となり、得られた被膜の可撓性、耐カール性を悪化させた。

【0073】比較例2は、ブロック化ポリウレタン(A)100重量部に対して、ブロック化ポリイソシアネート(B)を10重量部未満の割合で添加したものであり、比較例6は、ブロック化ポリウレタン(A)に用いるポリオールが、平均分子量5000を越えるものである。これらの比較例は、何れもが架橋密度の極めて低いインク組成物となり、得られた被膜の硬化性、耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性を悪化させた。

【0074】比較例3は、ブロック化ポリウレタン(A)とブロック化ポリイソシアネート(B)中のブロック剤によってマスクされたイソシアネート基の当量の和〔(ロ) - (イ) + (ホ)〕が100当量に対し、エポキシ樹脂(C)の有するエポキシ基が100当量を越える割合で添加しているため、インク組成物の硬化が充分に行われず、得られる被膜の耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性および半田処理後の耐カール性を悪化させる。比較例4は、ブロック化ポリウレタン(A)とブロック化ポリイソシアネート(B)中のブロック剤によってマスクされたイソシアネート基の当量の和〔(ロ) - (イ) + (ホ)〕が100に対し、エポキシ樹脂(C)の有するエポキシ基が10当量未満の割合で添加しているため、架橋密度の極めて低いインク組成物と成り、得られる被膜の耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性を悪化させる。比較例5は、硬化触媒(D)を添加していないため、インク組成物の硬化が充分に行われず、得られる被膜の耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性および半田処理後の耐カー

ル性を悪化させる。

【0075】比較例9は、ブロック化ポリウレタン(A)の製造において、ポリオールの有するヒドロキシル基100当量に対し、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基が110当量未満の割合で添加しているため、ブロック化ポリウレタン(A)が高分子量化し、インク組成物として、適正な粘度にまで希釈するために多量の溶剤が必要となる。また、その結果、インク組成物中のブロック化ポリウレタン(A)の含有量が減少することとなり、一回の印刷工程では充分な膜厚が得られなくなる。比較例10は、ブロック化ポリウレタン(A)に、ブロック剤の有する活性水素当量(ハ)が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量からポリオールのヒドロキシル基当量を差し引いた当量〔(ロ) - (イ)〕に対し、1.2倍の当量比を越える割合で添加されており、比較例12は、ブロック化ポリイソシアネート(B)に、ブロック剤の有する活性水素当量(ニ)が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量(ホ)に対し、1.2倍の当量比を越える割合で添加されているため、インク組成物中に必要以上のブロック剤が配合されていることとなり、この過剰のブロック剤が印刷中に揮発してインク組成物の粘度の変動が顕著に起こり、安定した印刷ができる。

【0076】比較例11は、ブロック化ポリウレタン(A)に、ブロック剤の有する活性水素当量(ハ)が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量からポリオールのヒドロキシル基当量を差し引いた当量〔(ロ) - (イ)〕に対し、1.0倍の当量比より少ない割合で添加されており、比較例13は、ブロック化ポリイソシアネート(B)に、ブロック剤の有する活性水素当量(ニ)が、ポリイソシアネートのイソシアネート基当量(ホ)に対し、1.0倍の当量比より少ない割合で添加されているため、インク組成物中に未反応のイソシアネート基が残存することとなり、インク組成物の保存中に、反応性の高いイソシアネート基が水分等と反応し、インク組成物を増粘およびゲル化させ、保存安定性を著しく悪化させる。

【0077】以上の説明からも明かなように、本発明のインク組成物は、一液型インク組成物として、貯蔵安定性、印刷性、硬化性、可撓性、耐熱性、密着性、電気絶縁性、耐薬品性に極めてバランス良く優れたものであり、このインク組成物をFPC基板上にスクリーン印刷等の方法で塗布することにより、容易に信頼性の高い被膜を形成することができる。このため、カバーフィルムの貼り合わせのような複雑な作業が不要となるため生産効率が向上し、また、印刷して熱乾燥するだけの手法のため、ロールプレスのような高価な機械は不要となる。加えて、本発明のインク組成物は、従来のポリイミドワニススペースの印刷用インク組成物では、到底成し得ない高濃度化および低温での硬化も可能である。このため、

基板への印刷回数が一回でも必要十分な被膜厚を得ることが出来る。適切な印刷条件を選択することにより、希望する厚膜印刷を実施する事も極めて容易である。硬化に用いる炉も、従来のソルダーレジストを硬化させるのに用いられてきた一般的な炉で十分である。さらに、ブロック化ポリウレタン(A)、ブロック化ポリイソシアネート(B)、エポキシ樹脂(C)の組成比をコントロール*

*コントロールすることにより、得られる被膜付きFPC基板にカーリングを生じさせず、しかも硬化後の被膜に高熱を与えても、耐カーリング性の劣化を引き起こさないために、フロートソルダーリング等の基板全体に熱のかかるような苛酷な半田付け方法にも十分耐え得ることが実証された。

【0078】

【表1】

製造物名	ポリオール中のヒドロキシ基(当量:イ)	ポリイソシアネート中のイソシアネート基(当量:ロ)	ポリオールの平均分子量	ブロック中の活性水素(当量:ハ)	当量比 ハ/(ロ-イ)	不揮発分濃度もしくは樹脂濃度(重量%)
製造例1	1.00	2.00	1250	1.03	1.03	70
製造例2	1.00	2.00	6000	1.03	1.03	50
製造例3	1.00	2.00	194	1.03	1.03	70
製造例4	1.00	5.00	1250	4.02	1.01	70
製造例5	1.00	1.01	1250	0.02	1.91	30
製造例6	1.00	2.00	1250	1.53	1.53	70
製造例7	1.00	2.00	1250	0.94	0.94	70
製造例8	—	1.00	—	1.01	1.01	60
製造例9	—	1.00	—	1.51	1.51	59
製造例10	—	1.00	—	0.95	0.95	60

【0079】

※ ※【表2】

	ブロック化 ポリウレタン (部) *1	ブロック化 ポリウレタン (部) *2	エポキシ樹脂 イソシアネート 当量比 *3 (部)	硬化触媒 *4 (部) 種類	溶 剤 (部)	流 動 調整剤 (部)	消泡剤 (部)	パ ン グ 剤 (部)	不揮発 分濃度 (wt%)	保 存 安定性		
実施例1	A-1: 100	B-1: 15	25.9	0.50	1.41	D I	10.4	20.4	2.04	1.02	72.4	良好
実施例2	A-1: 100	B-1: 30	36.3	0.50	1.67	D I	19.1	24.9	2.49	1.24	70.6	良好
実施例3	A-1: 100	B-1: 50	50.2	0.50	2.00	D I	27.0	30.4	3.04	1.52	69.7	良好
実施例4	A-1: 100	B-1: 100	85.0	0.50	2.85	D I	44.1	43.9	4.39	2.20	68.8	良好
実施例5	A-1: 100	B-1: 180	140.7	0.50	4.21	D I	84.5	66.9	6.69	3.34	67.0	良好
実施例6	A-1: 100	B-1: 50	15.1	0.15	1.65	D I	16.6	25.8	2.58	1.29	67.9	良好
実施例7	A-1: 100	B-1: 50	30.1	0.30	1.80	D I	20.9	27.7	2.77	1.39	68.8	良好
実施例8	A-1: 100	B-1: 50	70.3	0.70	2.21	D I	30.0	32.7	3.27	1.63	71.0	良好
実施例9	A-1: 100	B-1: 50	90.4	0.90	2.41	D I	32.0	34.9	3.49	1.75	72.4	良好
実施例10	A-1: 100	B-1: 50	50.2	0.50	2.00	D 2	27.0	30.4	3.04	1.52	69.7	良好

* 1) 不揮発分換算量

* 2) 樹脂固形分換算量

* 3) ブロウ化ポリウレタンおよびブロウ化ポリウレタンの有するイソシアネート基の和100当量に対する、イボキシ樹脂の当量比

* 4) D 1: ジブチル錫マレエート、D 2: イミダゾール

	アロウ化 ポリリン (部) *1	アロウ化 ポリリン (部) *2	エポキシ樹脂 イボキシ 当量比*3	硬化触媒*4 (部) 種類	溶 剤 (部)	流 動 調整剤 (部)	消泡剤 (部)	ペリ ン 剤 (部)	不揮発 分濃度 (wt%)	保 存 安定性
比較例 1	A-1: 100	B-1: 250	189.4	5.40 D 1	150.5	90.0	9.00	4.50	64.8	良好
比較例 2	A-1: 100	B-1: 5	18.9	1.24 D 1	4.4	17.5	1.75	0.87	74.2	良好
比較例 3	A-1: 100	B-1: 50	150.7	3.01 D 1	35.2	41.3	4.13	2.06	75.9	良好
比較例 4	A-1: 100	B-1: 50	5.0	1.55 D 1	18.8	25.0	2.50	1.25	70.9	良好
比較例 5	A-1: 100	B-1: 50	50.2	0.00 D 1	27.0	30.4	3.04	1.52	69.5	良好

* 1) 不揮発分換算量

* 2) 樹脂固形分換算量

* 3) アロウ化ポリリンおよびアロウ化ポリリンの含有するイソブチル基の和100当量に対する、イボキシ樹脂の含有するイボキシ基の当量比

* 4) D 1: ジブチル錫マレエート

27

	ブロック化 ポリウレタン (部) *1	ブロック化 ポリウレタン (部) *2	エポキシ樹脂 I* 樹脂 当量比 *3 (部)	硬化触媒 *4 (部) 種類	溶 剤 (部)	流 動 調整剤 (部)	消泡剤 (部)	レリッ グ剤 (部)	不揮発 分濃度 (wt%)	保 存 安定性
比較例6	A-2: 100	B-1: 50	38.9	0.50 D 1	1.89 D 1	41.2	36.4	3.64	1.82	57.2 良好
比較例7	A-3: 100	B-1: 50	73.7	0.50 D 1	2.24 D 1	24.5	32.5	3.25	1.62	72.4 良好
比較例8	A-4: 100	B-1: 50	78.0	0.50 D 1	2.29 D 1	26.5	33.1	3.31	1.66	72.4 良好
比較例9	A-5: 100	B-1: 50	35.0	0.50 D 1	1.85 D 1	145.8	59.8	5.98	2.99	38.3 良好
比較例10	A-6: 100	B-1: 50	50.2	0.50 D 1	2.00 D 1	27.0	30.4	3.04	1.52	69.7 良好
比較例11	A-7: 100	B-1: 50	50.2	0.50 D 1	2.00 D 1	27.0	30.4	3.04	1.52	69.7 不良
比較例12	A-1: 100	B-2: 50	50.2	0.50 D 1	2.00 D 1	25.7	30.4	3.04	1.52	69.7 良好
比較例13	A-1: 100	B-3: 50	50.2	0.50 D 1	2.00 D 1	27.0	30.4	3.04	1.52	69.7 不良

*1) 不揮発分換算量

*2) 樹脂固形分換算量

3) ブロック化ポリウレタンおよびブロック化ポリウレタンの有するイソシアネート基の和100当量に対する、I 樹脂の当量比

*4) D 1 : ジブチル錫マレエート

28

	印刷性	硬化性	可撓性 (倍)	耐熱性	密着性	電 気 絶縁性	耐薬品 性	被膜付リットル 銅張板耐熱性		被膜厚 (μm)
								常 態	半 田 処理後	
実施例1	良好	○	1.6	良好	10	良好	良好	良好	良好	23
実施例2	良好	○	1.7	良好	10	良好	良好	良好	良好	22
実施例3	良好	○	1.8	良好	10	良好	良好	良好	良好	22
実施例4	良好	○	1.6	良好	10	良好	良好	良好	良好	22
実施例5	良好	○	1.6	良好	10	良好	良好	良好	良好	21
実施例6	良好	○	1.6	良好	10	良好	良好	良好	良好	22
実施例7	良好	○	1.7	良好	10	良好	良好	良好	良好	22
実施例8	良好	○	1.7	良好	10	良好	良好	良好	良好	23
実施例9	良好	○	1.7	良好	10	良好	良好	良好	良好	23
実施例10	良好	○	1.8	良好	10	良好	良好	良好	良好	22
比較例1	良好	○	0.9	良好	10	良好	良好	不良	不良	20
比較例2	良好	△	1.4	不良	10	不良	不良	良好	良好	24
比較例3	良好	○	1.2	不良	10	不良	不良	良好	不良	24
比較例4	良好	○	1.4	不良	10	不良	不良	良好	良好	23
比較例5	良好	×	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例6	良好	△	1.3	不良	10	不良	不良	良好	良好	18
比較例7	良好	○	0.8	良好	10	良好	良好	不良	不良	23
比較例8	良好	○	0.8	良好	10	良好	良好	不良	不良	23
比較例9	良好	○	1.2	良好	10	良好	良好	良好	良好	12
比較例10	不良	○	1.8	良好	10	良好	良好	良好	良好	22
比較例11	良好	○	1.8	良好	10	良好	良好	良好	良好	22
比較例12	不良	○	1.8	良好	10	良好	良好	良好	良好	22
比較例13	良好	○	1.8	良好	10	良好	良好	良好	良好	22

【手続補正書】

【提出日】平成5年10月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】

製造例1：ブロック化ポリウレタン(A-1)の製造
 攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加温し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシ

アネート(1当量125g)10部と平均分子量1250のポリカプロラクトンジオール(1当量625g)25部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール(1当量90g)3.7部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800(出光石油化学製、商品名)を11.3部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物(A-1)の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物

(A-1)は、1当量1250gであった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】

製造例2：ブロック化ポリウレタン(A-2)の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加熱し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部と平均分子量6000のポリカプロラクトンジオール(1当量3000g)121部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール3.7部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800(出光石油化学製、商品名)を127.3部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物(A-2)の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物(A-2)は、1当量6501gであった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】

製造例3：ブロック化ポリウレタン(A-3)の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加熱し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部とテトラエチレングリコール(1当量97g)3.9部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール3.7部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800(出光石油化学製、商品名)を2.3部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物(A-3)の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物(A-3)は、1当量496gであった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】

製造例4：ブロック化ポリウレタン(A-4)の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加熱し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート25部と平均分子量1250のポリカプロラクトンジオール25部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール14.5部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800(出光石油化学製、商品名)を6.9部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物(A-4)の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物(A-4)は、1当量447gであった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】

製造例5：ブロック化ポリウレタン(A-5)の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加熱し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部と平均分子量1250のポリカプロラクトンジオール49.4部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール0.15部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800(出光石油化学製、商品名)を197.9部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物(A-5)の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物(A-5)は、1当量226gであった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】

製造例6：ブロック化ポリウレタン(A-6)の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加熱し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部と平均分子量1250のポリカプロラクトンジオール25部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール5.5部を反応温度50℃に

保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を9.5部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（A-6）の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物（A-6）は、1当量1250gであった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】

製造例7：ブロック化ポリウレタン（A-7）の製造
攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器を50℃に加熱し、窒素置換を実施した後、該容器内にジフェニルメタンジイソシアネート10部と平均分子量1250のポリカプロラクトンジオール25部とを仕込み、内容物を攪拌しながら50℃で4時間反応を行った。この反応生成物に1-メトキシ-2-プロパノール3.4部を反応温度50℃に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を11.6部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（A-7）の不揮発分濃度を表1に示した。反応生成物（A-7）は、1当量1250gであった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】製造例8：ブロック化ポリイソシアネート（B-1）の製造

攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器内部を窒素置換した後、スミジュールN3500（ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型三量体、1当量194g、住友バイエルウレタン製、商品名）を10部仕込み、内容物を攪拌しながら1-メトキシ-2-プロパノール4.7部を反応温度を50℃以下に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を2部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（B-1）の樹脂濃度を表1に示した。反応生成物（B-1）は、1当量323gであった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】製造例9：ブロック化ポリイソシアネート（B-2）の製造

攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器内部を窒素置換した後、スミジュールN3500（商品名）を10部仕込み、内容物を攪拌しながら1-メトキシ-2-プロパノール7.0部を反応温度を50℃以下に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（B-2）の樹脂濃度を表1に示した。反応生成物（B-2）は、1当量329gであった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】製造例10：ブロック化ポリイソシアネート（B-3）の製造

攪拌棒、凝縮器、滴下装置、窒素吹込管、温度計を備えた反応容器を用い、反応容器内部を窒素置換した後、スミジュールN3500（商品名）を10部仕込み、内容物を攪拌しながら1-メトキシ-2-プロパノール4.4部を反応温度を50℃以下に保ちつつ滴下し、攪拌を続けながら50℃で2時間反応させた。反応後、希釈溶媒としてスワゾール1800（出光石油化学製、商品名）を2.3部添加し十分に均一になるまで攪拌した後、室温まで冷却させた。反応に用いた上記化合物の内容および得られた反応生成物（B-3）の樹脂濃度を表1に示した。反応生成物（B-3）は、1当量323gであった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】実施例1～10、比較例1～13

製造例1～10で得られたブロック化ポリウレタン（A-1～7）、ブロック化ポリイソシアネート（B-1～3）およびエポキシ樹脂（C）（日本化薬製；商品名：BREN-105、1当量270g）、硬化触媒（D）、流動調整剤（東芝シリコン製；商品名：トスパール）、消泡剤（ダウ・コーニング製；商品名：DB-100）、レベリング剤（ダウ・コーニング製；商品名：ペインタッド57）を表1に示す配合比で混合し、3本ロールミルで3回混練してペースト状の各種インク組成物を得た。この際、ブロック化ポリウレタン（A-

1～7)およびブロック化ポリイソシアネート(B-1～3)は、溶剤によって希釈されているものであるため、表1には、溶液中に含まれている不揮発分換算量を示した。得られたインク組成物の特性評価として、不揮発分濃度と貯蔵安定性を調べた。この内、貯蔵安定性とは、インク組成物を室温で6ヶ月保存したとき、重合による増粘やゲル化または添加剤の分離等の変化がない場合を良好し、変化が起こった場合を不良としたものである。これらの評価結果を表2～4に示す。次に、各種インク組成物をスクリーン印刷法で、200メッシュのス

クリーンを用いて、フレキシブル銅張板(ポリイミドベース厚み60 μ m)上に印刷を行った。その後、140℃で5分間、次いで180℃で10分間熱処理を行った。その時のインクの印刷性(ダレ性、パターン精度、表面平滑性および作業性)、硬化性、インクを硬化して得られた被膜付きフレキシブル銅張板の特性(可撓性、耐熱性、密着性、電気絶縁性、耐薬品性、被膜付きフレキシブル銅張板の耐カール性、被膜厚)を測定し、その結果を表5に示した。